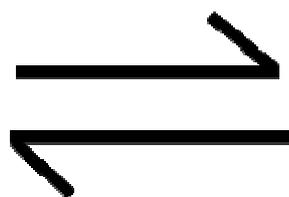


## Tema 3. Equilibrio químico

Después de haber visto los aspectos energéticos y cinéticos de las reacciones químicas, sabes que **el carácter exotérmico y el aumento de la entropía favorecen la espontaneidad de los procesos**, y que **puedes conseguir que una reacción se produzca de forma más rápida o más lenta**, según sea lo que te interese.

También sabes que **si una reacción es espontánea no quiere decir que se produzca totalmente**, y que si no es espontánea no se produce en absoluto: **cuanto menor sea  $\Delta G$  de la reacción, mayor será su grado de reacción**, de manera que si es un valor muy positivo, el proceso prácticamente no se producirá y el grado de reacción será nulo (0%). Y, al revés, si es un valor muy negativo, la reacción se producirá totalmente, con un grado de reacción del 100%.

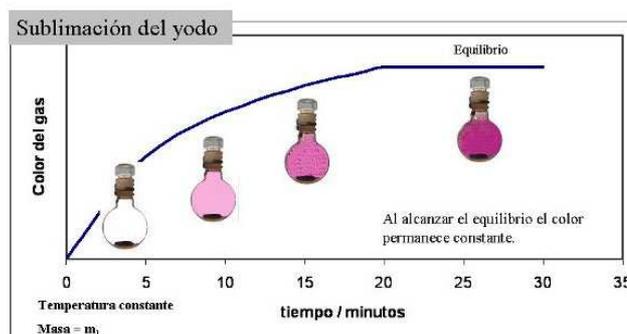


Por esta razón, las reacciones pueden ser irreversibles o reversibles. En las **irreversibles**, los reactivos, R, se transforman totalmente en productos, P, y si se mezclan productos no se transforman en reactivos. Es decir, **el grado de reacción de R en P es del 100%**, y **el de P en R del 0%**. En la reacción se indica con una flecha en el sentido de la transformación. Fíjate en que en el sentido de R en P la variación de entalpía libre es muy negativa, por lo que en el sentido contrario, de P en R, será muy positiva, y la transformación no se producirá. Éste es el tipo de reacciones con el que has trabajado hasta ahora al realizar cálculos estequiométricos.

En las reacciones **reversibles**, los reactivos se transforman en productos, pero no lo hacen totalmente, quedando una cantidad más o menos apreciable de reactivos sin transformarse, con lo que **el grado de reacción es un valor entre el 0% y el 100%**. Además, si partes de una mezcla de productos, también se transforman en parte en reactivos, y en todos los casos se llega a una situación en la que la composición de la mezcla de reactivos y productos ya no cambia, que se conoce como **estado de equilibrio químico**. Como la reacción se produce apreciablemente en los dos sentidos, **se indica con una doble flecha**.

### 1. Equilibrios físicos y químicos

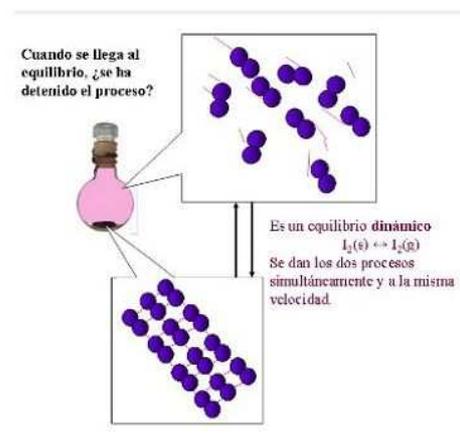
Es más fácil analizar en primer lugar lo que sucede en procesos físicos. Uno de los casos más interesantes es el paso al estado gaseoso de sólidos o líquidos. En la simulación siguiente puedes observar lo que sucede cuando sublima el yodo sólido, generando un vapor violeta.



Al principio, no hay más que yodo sólido. Poco a poco, se va observando la formación de un gas coloreado, y al cabo de unos veinte minutos la intensidad del color ya no aumenta. Parece lógico suponer que ya no se forma más vapor de yodo, por lo que tampoco cambiará la masa de yodo sólido ni la presión en el matraz.

Esa **situación en la que no cambian las propiedades del sistema se llama estado de equilibrio.**

Es muy importante la interpretación que se hace del hecho de que **la composición de la mezcla en equilibrio no varía.** Una posible explicación sería que la reacción se detuviese, pero lo que se propone es que el sólido sigue evaporándose, pero a la vez el vapor condensa, de manera que ambos procesos se realizan a la misma velocidad, con lo que las cantidades de yodo en los dos estados no cambian. Es decir, **el equilibrio es dinámico.**



### La presión de vapor de los líquidos

Al encerrar un líquido en un recipiente y mantenerlo a temperatura constante, las moléculas de la superficie del líquido de mayor energía se escapan de la fase líquida y pasan a ocupar como moléculas libres (gas) el volumen superior del recipiente (que no está ocupado por el líquido), formándose un vapor. Las partículas de vapor que chocan con la superficie del líquido, a consecuencia del choque y de la pérdida de energía de estas moléculas quedan formando de nuevo parte del líquido con lo que se establece una doble tendencia, la del líquido a vaporizarse y la del vapor a condensarse.



Llega un momento en que el manómetro no acusa variación de presión si la temperatura no varía, con lo que las propiedades macroscópicas del sistema vapor y del sistema líquido permanecen inalteradas: se dice entonces que se ha alcanzado un estado de equilibrio. La presión que ejerce el vapor se conoce como **presión de vapor del líquido** y es función de la naturaleza del líquido y de la temperatura.

Una vez alcanzado el estado de equilibrio, podrías observar, de disponer de un dispositivo adecuado, que la vaporización continúa a nivel molecular al igual que la condensación, y **para que las propiedades macroscópicas permanezcan constantes la velocidad de evaporación tiene que ser igual a la velocidad de condensación.** De nuevo se pone de manifiesto que el equilibrio alcanzado es dinámico.

### En el estado de equilibrio líquido-vapor

- la composición es constante (las cantidades de líquido y de vapor no cambian).
- la presión de vapor no varía, ya que el número de partículas de gas no se modifica.
- el proceso de evaporación-condensación no se detiene: el estado de equilibrio es dinámico, de manera que las velocidades de paso de líquido a gas y de gas a líquido son iguales.

- el número total de partículas en cada fase es constante, pero las partículas concretas no.
- si se actúa desde fuera sobre el sistema, se altera el estado de equilibrio: por ejemplo, si se comprime la fase gaseosa, disminuye la cantidad de vapor hasta que la presión vuelve a ser la inicial, aumentando la cantidad de líquido.

### 1.1 Explicación cinética del estado de equilibrio

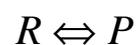
El caso que realmente interesa analizar es el estado de equilibrio en las reacciones químicas. En la simulación puedes ver cómo se alcanza la situación de equilibrio en la reacción de formación del gas NO.

Fíjate en que quedan sin reaccionar tanto nitrógeno como oxígeno, y que continuamente reaccionan formando NO, mientras que éste se disocia regenerando N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Observa que se pierde el concepto de reactivo y de producto, porque todas las sustancias son a la vez reactivos y productos, aunque por tradición y simplicidad se suele llamar reactivos a las sustancias que se escriben a la izquierda de la ecuación química, y productos a las que se escriben a la derecha.

Precisamente se llaman reacciones reversibles por esta razón: **en el estado de equilibrio hay una mezcla de "reactivos" y "productos", y se alcanza ese estado partiendo de unos, de otros o de una mezcla de ambos.**

Para una reacción sencilla  $R \leftrightarrow P$ , en la que se parte únicamente de reactivo R, como al principio su concentración es alta, su velocidad de desaparición, y, por tanto, la de formación de P, también lo es; mientras que la reacción inversa es imposible, ya que no hay P formado.

Sin embargo, la concentración de R va disminuyendo, y la de P va aumentando: por tanto, la velocidad de reacción directa (formación de P) va disminuyendo, y la velocidad de reacción inversa (formación de R) va aumentando. Lógicamente, al cabo de cierto tiempo las dos velocidades se igualarán: las velocidades de formación y desaparición de R y P serán iguales, y sus concentraciones permanecerán constantes.



$$v_d = k_d[R]$$

$$v_i = k_i[P]$$

$$v_d = v_i$$

Se dice que se ha alcanzado **el estado de equilibrio**, en el que **no varía la composición del sistema**. Este equilibrio (como en los equilibrios físicos) es **dinámico**, ya que, a pesar de que **las concentraciones de reactivos y productos son constantes**, existe una **intertransformación continua** de unos en otros.

$$k_d[R] = k_i[P]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} = \frac{[P]_{eq}}{[R]_{eq}}$$

La relación de las dos constantes de velocidad también es otra constante, llamada **constante de equilibrio**, y que como las anteriores, es función de la temperatura.

#### Características del estado de equilibrio

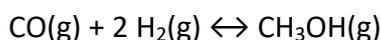
- **No varían las propiedades observables del sistema a temperatura constante** (en particular, la composición y la presión).
- Las **velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales**, por lo que se trata de un **estado dinámico**.
- Para que se establezca, **es necesario que el sistema esté cerrado**.
- Puede **alcanzarse partiendo de reactivos, de productos o de una mezcla de ambos**.
- Para que haya equilibrio, **deben estar presentes todas las sustancias que intervienen en el proceso**.

- El equilibrio químico **no se alcanza instantáneamente**, sino que transcurre un cierto tiempo desde que se pasa de la situación inicial a la de equilibrio, debido a la propia cinética de las reacciones implicadas.

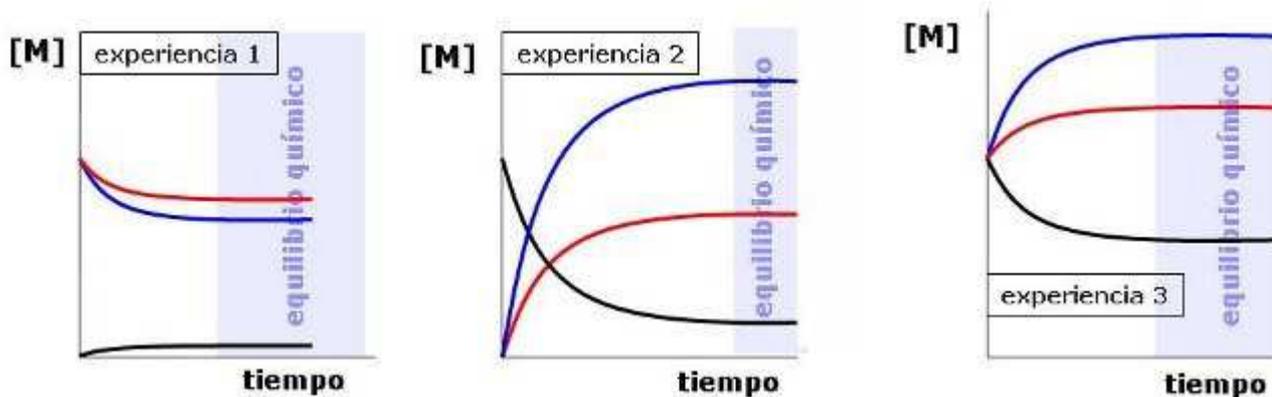
## 2. La constante de equilibrio

Ahora vas a analizar una tabla de datos correspondiente a la síntesis del metanol. Dispones de los datos de tres experiencias, en las que se mezclan diferentes cantidades de CO, H<sub>2</sub> e incluso CH<sub>3</sub>OH, de forma que cuando se alcanza la situación de equilibrio en cada una de ellas las concentraciones son diferentes.

Debajo tienes las gráficas de evolución de las concentraciones en función del tiempo en cada caso.



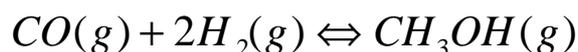
Experiencia	concentraciones iniciales			concentraciones en el equilibrio		
	[CO] <sub>o</sub>	[H <sub>2</sub> ] <sub>o</sub>	[CH <sub>3</sub> OH] <sub>o</sub>	[CO] <sub>eq</sub>	[H <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub>	[CH <sub>3</sub> OH] <sub>eq</sub>
1	0,100	0,100	0,000	0,0911	0,0822	0,0089
2	0,000	0,000	0,100	0,0753	0,1510	0,0247
3	0,100	0,100	0,100	0,1380	0,1760	0,0620



Seguramente no vas a poder extraer ninguna conclusión con los valores de esas concentraciones. Para lograrlo, vas a hacer un cálculo para cada una de las experiencias en el estado de equilibrio: divide la concentración de metanol por la de CO y por la de H<sub>2</sub> al cuadrado, anotando los resultados obtenidos. Fíjate en que los valores obtenidos son muy aproximadamente iguales, independientemente de cuáles sean las condiciones iniciales. Por tanto, puedes afirmar que:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \text{cte} = K_{eq}$$

¿Cuál es la razón de este resultado? La cinética da la respuesta:



$$v_d = k_d[CO][H_2]^2$$

$$v_i = k_i[CH_3OH]$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la expresión es:

$$v_d = k_d[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2$$

$$v_i = k_i[CH_3OH]_{eq}$$

Igualando las velocidades y despejando como has visto antes:

$$k_d[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2 = k_i[CH_3OH]_{eq}$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[CH_3OH]_{eq}}{[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2} = K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$

Como se indican las concentraciones de las sustancias, la constante de equilibrio se llama  $K_c$ , de concentraciones. Evidentemente, en la expresión intervienen las concentraciones en el equilibrio, y habitualmente no se indica (por esa razón ha desaparecido el subíndice eq, de equilibrio).

## 2.1 La ley de acción de masas

Para una reacción cualquiera, se puede escribir una expresión general para la constante de equilibrio, en la que las concentraciones de las diferentes sustancias se refieren a la situación de equilibrio:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Como puedes ver, en el numerador se escribe el producto de las concentraciones de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos, y lo mismo en el denominador, pero referido a los reactivos. Esta expresión se conoce como **ley de acción de masas**.

La constante de equilibrio tiene un valor concreto para cada reacción, y varía solamente con la temperatura, ya que con ésta varían de forma diferente las constantes de velocidad  $k_d$  y  $k_i$ .

### Tipos de constantes de equilibrio

Para sistemas en disolución, se utiliza la  $K_c$ , como verás al estudiar los equilibrios de solubilidad o los procesos ácido-base. Pero si se trata de sistemas gaseosos, se suele usar una constante de equilibrio, llamada  $K_p$ , en la que se indican las presiones parciales de cada gas (la que produciría un gas dado si estuviese solo en el recipiente).

Para la reacción general anterior, la expresión sería:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

### Relación entre $K_c$ y $K_p$

Siguiendo con el sistema general anterior, y utilizando la ecuación de los gases,  $PV=nRT$ , en el gas A obtienes que:

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

Para cada gas puedes obtener una ecuación similar. Ahora hay que sustituir cada presión parcial en la expresión de  $K_p$  y operar adecuadamente:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} =$$
$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

Si te fijas, te darás cuenta de que la primera parte de la expresión resultante es precisamente  $K_c$ . Además, el exponente de la segunda parte se suele escribir como  $\Delta n$ , y es la variación estequiométrica de la cantidad de sustancia de gas (suma de los coeficientes de sustancias gaseosas en productos menos los de los reactivos). En resumen, la expresión definitiva es:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

En las reacciones en que  $\Delta n=0$  las dos constantes de equilibrio tienen el mismo valor:  $K_p = K_c$ .

### Magnitud de la constante de equilibrio

Puede tener un valor grande, si en el estado de equilibrio hay muchos productos y muy pocos reactivos, o muy pequeño en el caso contrario, pero su valor siempre es positivo, ya que las concentraciones también lo son.

### Unidades de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio termodinámica  $K^\circ$  hay que expresarla utilizando las llamadas actividades. La actividad de una sustancia puede considerarse como una especie de "concentración efectiva" o bien de "presión parcial efectiva", y es una magnitud que no tiene dimensiones. Por ello, la constante de equilibrio  $K^\circ$  es también adimensional, es decir, no tiene unidades.

Las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  son valores experimentales que varían con la temperatura, y que dependen en general de cuál sea el estado de referencia utilizado para medir las presiones o las concentraciones (atmósferas y moles por litro habitualmente).

Sus valores numéricos se suelen indicar sin unidades, por similitud con el caso de  $K^\circ$ . Sin embargo, es necesario señalar en  $K_p$  las unidades en que se han medido las presiones, porque si  $\Delta n$  es distinto de cero en el sistema en equilibrio el valor de  $K_p$  es distinto según que el estado de referencia de las presiones sea atmósferas, pascales o milímetros de Hg

### Constantes de equilibrio y ecuaciones de reacción

Cuando se multiplican los coeficientes estequiométricos de una reacción para obtener otra, la constante de equilibrio se eleva a la potencia correspondiente. La reacción 1 es el doble de la reacción 2, pero su constante queda elevada al cuadrado.

1) $2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 4 \text{NO}(\text{g})$	$K_{c_1} = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{N}_2\text{O}]^2[\text{O}_2]}$
2) $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$	$K_{c_2} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}}$
	$K_{c_1} = K_{c_2}^2$

La relación es muy sencilla entre reacciones inversas, ya que como reactivos y productos invierten su posición, las constantes también son inversas una de la otra.

## 2.2 Constante de equilibrio y grado de reacción

Observa los datos de la tabla siguiente, correspondientes a tres sistemas que tienen la misma estequiometría, pero constantes de equilibrio muy diferentes. Son particularmente significativos los casos del HCl y del NO, ya que su síntesis se realiza a la misma temperatura.

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$	$K_c = 2,5 \cdot 10^{33}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la derecha (en realidad se puede sustituir el símbolo $\leftrightarrow$ por $\rightarrow$ ).
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$	$K_c = 55,0$ a 698 K	Se trata de un verdadero equilibrio (hay concentraciones apreciables de reactivos y productos).
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$	$K_c = 5,3 \cdot 10^{-31}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.

En la síntesis del HCl, la constante es tan grande que el **grado de reacción**, es decir, el **porcentaje de reactivos que se ha transformado en productos** debe ser prácticamente del 100%: piensa en que en el numerador está la cantidad de productos formados y en el denominador las de reactivos que no han reaccionado, ¡y el cociente debe ser de  $10^{33}$ !

$$2,5 \cdot 10^{33} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

La situación contraria se da en la síntesis del NO, que tendrá un grado de reacción prácticamente nulo, mientras que la descomposición del NO se realizará totalmente.

Evidentemente, el primer caso será muy espontáneo, por lo que  $\Delta G^\circ$  será muy negativo, y en el segundo  $\Delta G^\circ$  será muy positivo.

¿Y qué sucede en la síntesis del HI? En el equilibrio hay cantidades del mismo orden de reactivos y productos, por lo que el grado de reacción será intermedio. Ahora es el momento de plantearse cómo se calcula la composición de un sistema que se encuentra en equilibrio y en el que hay cantidades apreciables de todas las sustancias que intervienen.

### **$K_{eq}$ , $\alpha$ y $\Delta G^\circ$**

Cuanto mayor sea la constante de equilibrio, más grande es el grado de reacción, que es del 100% si la constante es suficientemente grande, y menor la entalpía libre estándar.

$$0 < K_{eq} < \infty$$

$$0 \% < \alpha < 100 \%$$

$$-\infty < \Delta G^\circ < \infty$$

## **3. La composición en el equilibrio**

Cuando dispones de la composición de un sistema ¿cómo puedes saber su composición una vez alcanzado el equilibrio? Y al revés, dada la composición en equilibrio, tienes que saber determinar la constante de equilibrio.

El planteamiento y la técnica a utilizar es sencilla, pero la resolución resulta a veces un poco compleja, sobre todo en los sistemas gaseosos. Verás cómo en los sistemas en disolución la parte operativa es notablemente más sencilla, porque ahora vas a tener que trabajar con concentraciones o con presiones, y con sus constantes respectivas, aplicando la ecuación de los gases cuando lo necesites, mientras que en las disoluciones solamente se trabaja con  $K_c$ .

Resulta más sencillo que **plantees la composición inicial y en el equilibrio utilizando la cantidad de sustancia**, porque así puedes pasar fácilmente a concentraciones (dividiendo por el volumen) o a presiones (con la ecuación de los gases). Además, también calcularás fácilmente el grado de reacción (la cantidad que ha reaccionado en relación con la que podía reaccionar).

Para comenzar, un caso típico que marcará la pauta sobre cómo debes plantear el equilibrio en la mezcla reaccionante. En primer lugar, plantea el problema utilizando el parámetro intermedio  $x$

para resolver la situación de equilibrio, con lo que verás que el grado de reacción se calcula de una forma muy sencilla: **siendo  $x$  la cantidad de sustancia que reacciona** y  $n_{inicial}$  la que había en total para reaccionar, el grado de reacción es:

$$\alpha = \frac{x}{n_{inicial}} 100$$

### 3.1 Mezclas de gases

En este tema y en el siguiente los cálculos se van a centrar en equilibrios entre gases. Por tanto, vas a trabajar con presiones y con  $K_p$  en lugar de con concentraciones y  $K_c$ .

Como va a haber una mezcla de gases, en equilibrio o no, conviene que utilices la presión parcial de cada uno de ellos. Cuando tiene  $n_A$  moles de un gas A en un recipiente de volumen  $V$  a temperatura  $T$ , produce una presión  $P_A$ , que puedes calcular a partir de la ecuación de los gases (izquierda).



Si introduces  $n_B$  moles de otro gas B en un recipiente de igual volumen y a la misma temperatura, la presión será  $P_B$  (centro). Como la presión depende de la cantidad de sustancia de gas y no de su tipo (principio de Avogadro), si hay el doble de gas de B que de A, la presión que generará también será doble: la presión es proporcional a la cantidad de sustancia.

Pero ¿qué sucede cuando en un tercer recipiente, en las mismas condiciones de  $V$  y  $T$  que antes, se introducen los dos gases a la vez? Si piensas un poco, te darás cuenta de que como la cantidad total de sustancia es  $n_A + n_B$ , la presión total será  $P_A + P_B$  (derecha). A esos valores de presión en la mezcla se les llama **presiones parciales** de cada uno de los gases, y es la presión que cada uno de ellos produciría si estuviese sólo en el recipiente. Se trata de una situación hipotética, ya que en realidad los gases están mezclados.

Como acabas de ver, la presión total es la suma de las presiones parciales. Puedes trabajar calculando cada una de ellas mediante la ecuación de los gases, o bien utilizar la relación entre la presión parcial y las fracciones molares (fracción de moles de cada gas en la mezcla).

$n_{total} = n_A + n_B$	$P_{total} = P_A + P_B$
$\chi_A = \frac{n_A}{n_{total}}$	$\chi_B = \frac{n_B}{n_{total}}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre cantidad de sustancia y presión, puedes escribir:

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A}{n_{total}}; \quad P_A = \frac{n_A}{n_{total}} P_{total} = \chi_A P_{total}$$

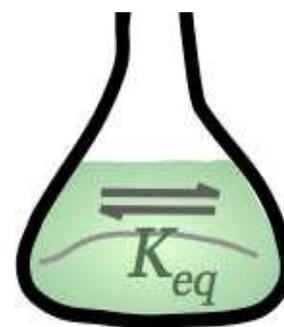
En general, **la presión parcial de un gas es su fracción molar por la presión total**. Sin embargo, es más sencillo utilizar la proporcionalidad entre cantidad de sustancia y presión, y así no hay que recordar una fórmula más.

### Planteamiento con el grado de disociación

Hay un caso particular en el que los datos son el grado de disociación y la presión en el equilibrio, y no se sabe ni la composición inicial ni la constante de equilibrio. Fíjate en que la forma de resolverlo es hacer el planteamiento con el grado de disociación en lugar de con la cantidad de sustancia que reacciona.

## 4. Cociente de reacción y estado de equilibrio

Ya has visto que todos los sistemas alcanzan un estado de equilibrio químico, caracterizado porque su composición y otras propiedades que dependen de ella son constantes. Ese estado se alcanza con un grado de reacción prácticamente nulo, bajo, intermedio, alto o prácticamente total, dependiendo de la tendencia que los reactivos tengan a transformarse en productos.



También sabes que el estado de equilibrio se alcanza para cualquier composición inicial de partida. Has experimentado con la reacción de síntesis del HI utilizando un simulador, y has visto que se llega a situaciones de equilibrio diferentes, pero que tienen en común que su relación según la ley de acción de masas es la constante de equilibrio.

Ahora vas a plantearte si **dada una mezcla inicial de reactivos y productos, se encuentra en equilibrio o no**, y, en caso de que no lo esté, **cómo evolucionará hasta alcanzarlo**.

Ya has visto que el estado de equilibrio se alcanza partiendo de composiciones iniciales diferentes, y que se establecen estados de equilibrio distintos, pero que tienen en común la relación de concentraciones según la ley de acción de masas: la constante de equilibrio.

Precisamente el conocimiento de la constante de equilibrio de una reacción te va a permitir decidir si un sistema está en equilibrio o no, y el sentido en que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio, para unas concentraciones dadas de las sustancias que intervienen.

Con ese fin vas a utilizar el **cociente de reacción Q**, que se calcula utilizando la misma expresión de la constante de equilibrio pero con una composición del sistema que puede ser o no de equilibrio.

- Si la composición es tal que  $Q_c = K_c$  es que el sistema está en equilibrio, y si son diferentes el sistema va a evolucionar hasta alcanzarlo.
- En el caso de que  $Q_c$  sea menor que  $K_c$ ,  $Q_c$  debe aumentar hasta igualarse a  $K_c$ . ¿Cómo lo hace? Evolucionando el sistema hacia la derecha, con lo que aumenta la concentración de productos, disminuye la de reactivos y aumenta  $Q_c$ .
- Si por el contrario,  $Q_c$  es mayor que  $K_c$ , el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el estado de equilibrio.

El mismo razonamiento es válido si la comparación se establece entre  $Q_p$  y  $K_p$ .

### ¿Está el sistema en equilibrio?

La relación de concentraciones de productos y reactivos, análoga a la constante de equilibrio pero en cualquier situación, no necesariamente de equilibrio, se llama **cociente de reacción, Q**.

- Si  $Q=K$  el sistema no evoluciona, porque está en equilibrio.
- Si  $Q<K$  el sistema evoluciona hacia la derecha para alcanzar el equilibrio.
- Si  $Q>K$  el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

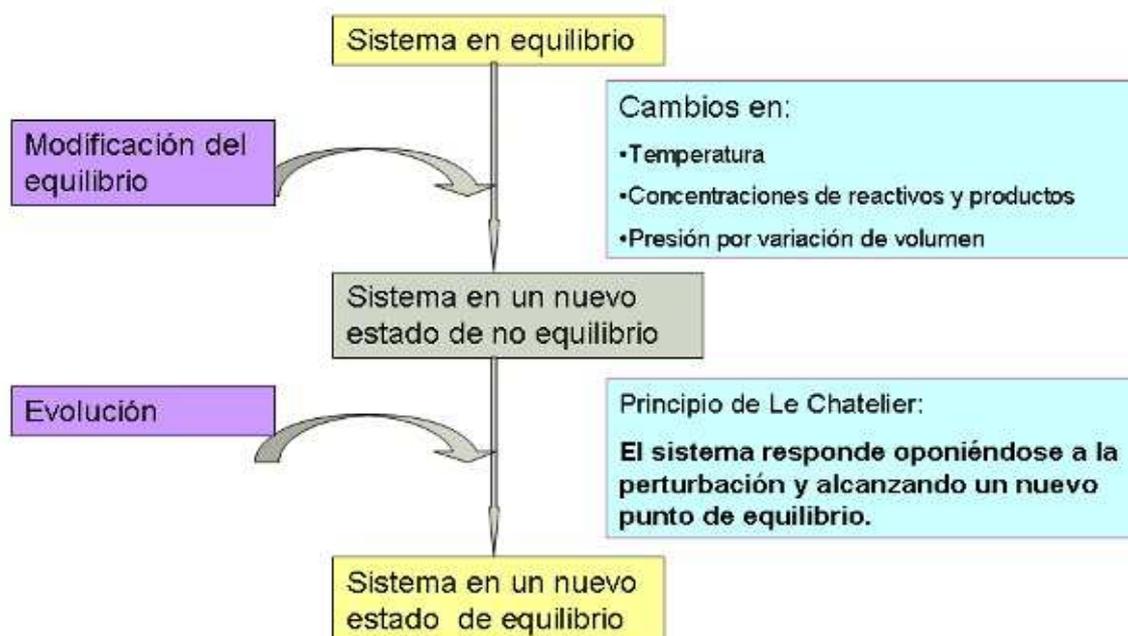
## 5. Alterando el estado de equilibrio

Una vez que un sistema ha alcanzado el estado de equilibrio ( $Q = K$ ), su composición ya no cambia mientras no haya influencias externas al sistema. Se comprueba experimentalmente que hay diferentes formas de alterar la situación de equilibrio de un sistema mediante acciones externas:

- añadiendo o quitando sustancias que intervienen en el equilibrio (**cambios en las cantidades de sustancia**).
- cambiando el volumen del recipiente que contiene al sistema (**cambios de presión por variación de volumen**, ya que la presión también se modifica por cambios de cantidad de sustancia o de temperatura).
- calentando o enfriando (**cambios de temperatura**).

Naturalmente, el sistema deja de estar en equilibrio ( $Q \neq K$ ), por lo que debe evolucionar para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. ¿Cómo lo hace para llegar a esa situación?

En 1884 **Le Chatelier**, atendiendo a **observaciones puramente experimentales** que no tenían ninguna justificación teórica pero que permitían hacer predicciones correctas, estableció el principio que lleva su nombre. Actualmente se sigue utilizando el **principio de Le Chatelier**, pero, como vas a ver, no es la única forma de explicar lo que sucede, y, además, las predicciones que hace son incorrectas en algunos casos.



De una forma simplificada, se puede decir que:

**Cuando sobre un sistema en equilibrio se realiza una acción externa que lo perturba rompiendo el estado de equilibrio, el sistema evoluciona para alcanzar un nuevo estado de equilibrio, oponiéndose a la acción externa para que la perturbación sea menor de la esperada.**

Es decir, si hay  $n$  moles de una sustancia A que está en equilibrio y se añaden  $x$  moles, se rompe el estado de equilibrio y se alcanza uno nuevo, en el que de la sustancia A hay una cantidad menor de  $n+x$ , que era la cantidad esperada: se reduce el efecto de la perturbación exterior.

Para explicar situaciones concretas, podrás hacer uso del principio de Le Chatelier, o bien compararás el cociente de reacción con la constante de equilibrio.

### El efecto de los catalizadores

Los catalizadores cambian las energías de activación directa e inversa, pero no cambian la energía libre de Gibbs de reacción (recuerda que es una función de estado) y, por tanto, **tampoco cambian la constante de equilibrio**. Puesto que tampoco alteran el cociente de reacción, no influyen en la condición de equilibrio y no tienen ningún efecto sobre el equilibrio. Lo único que pueden provocar es que el equilibrio se alcance antes.

## 5.1 Cambios en las cantidades de sustancia

También se puede alterar el equilibrio variando la cantidad de sustancia de una o más de las sustancias que intervienen en el equilibrio. Se puede añadir o eliminar tanto reactivos como productos, con lo que **su concentración varía**. Como la temperatura no cambia, la constante de equilibrio tampoco se modifica.



¿Cómo se justifica la evolución del sistema? Al cambiar la concentración de alguna de las sustancias, **se modifica el cociente de reacción  $Q$** , con lo que el sistema ya no está en equilibrio: si se ha añadido reactivos o eliminado productos,  $Q$  ha disminuido y es menor que  $K$ , por lo que debe aumentar, evolucionando el sistema hacia la derecha. Esto es lo que se hace habitualmente: añadir continuamente reactivos y eliminar los productos para desplazar el equilibrio en el sentido de aumentar el grado de reacción.

A la misma conclusión se llega utilizando el principio de Le Chatelier: **si se añade una sustancia, el sistema evoluciona para consumirla en parte**, de forma que en el nuevo estado de equilibrio hay más que antes de añadirla, pero menos de lo que cabía esperar (reducción del efecto externo).

## 5.2 Cambios de temperatura

La temperatura **es el único factor que hace variar el valor de la constante de equilibrio**: el estado de equilibrio se rompe al calentar o enfriar no porque cambie el cociente de reacción, sino porque lo hace la constante de equilibrio.

¿Cómo se modifica la constante de equilibrio al cambiar la temperatura? Fíjate en la tabla de datos siguiente.

Reacción	$\Delta H^0$	T / K	Kc
$H_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2 HCl(g)$	< 0 ; exotérmica	300	$4,0 \cdot 10^{31}$
		500	$4,0 \cdot 10^{18}$
		1 000	$5,1 \cdot 10^8$
$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$	< 0 ; exotérmica	298	794
		500	160
		700	54
$Cl_2(g) \leftrightarrow 2 Cl(g)$	>0 ; endotérmica	1 000	$1,2 \cdot 10^{-7}$
		1 200	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$I_2(g) \leftrightarrow 2 I(g)$	>0 ; endotérmica	800	$3,1 \cdot 10^{-5}$
		1 000	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Observa que al aumentar la temperatura la constante de equilibrio aumenta si la reacción es endotérmica y disminuye si es exotérmica. Al calentar, una parte del calor comunicado no sirve para aumentar la temperatura, sino que se invierte en aumentar la energía química, produciéndose la reacción en el sentido endotérmico. De esta forma, el sistema evoluciona oponiéndose a la acción externa, y el aumento de temperatura es menor del esperado.

Fíjate en que en este caso se rompe la igualdad entre Q y K porque varía K, mientras que en el caso de la cantidad de sustancia y del volumen se debe a que varía Q.

### Temperatura y equilibrio

Al aumentar la temperatura, el sistema evoluciona en el sentido endotérmico, y al disminuirla en el exotérmico.

### La ecuación de Van't Hoff

La relación entre variación de temperatura y carácter térmico la estableció Van't Hoff y se expresa cómo:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Fíjate en que si sabes el valor de la constante  $K_1$  a una temperatura  $T_1$ , puedes determinar el valor de  $K_2$  a  $T_2$ . Si el proceso es endotérmico ( $\Delta H^0 > 0$ ), si  $T_2$  es mayor que  $T_1$  la diferencia entre corchetes es positiva y el segundo miembro de la igualdad también, por lo que el logaritmo neperiano es mayor que 0 y  $K_2$  es mayor que  $K_1$ : la constante aumenta y el sistema evoluciona hacia la derecha al calentar, en el sentido endotérmico.

### 5.3 Cambios de presión por variación de volumen

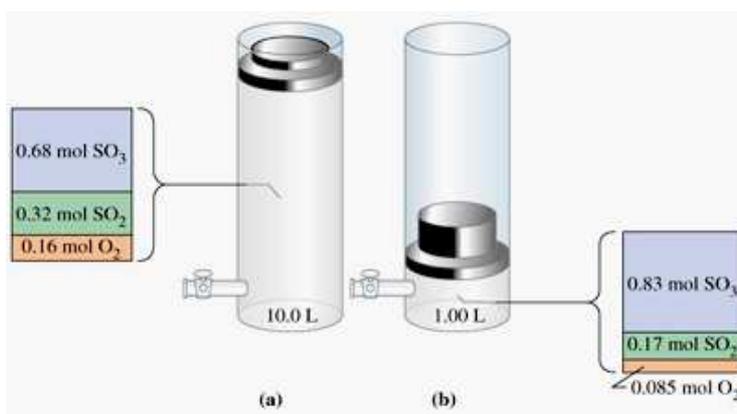
Las variaciones de presión no influyen en las situaciones de equilibrio cuando intervienen sólidos y líquidos, dada su baja compresibilidad, pero resultan muy importantes si hay gases.

¿Cómo puede variar la presión que produce una mezcla de gases que está en equilibrio? Se puede modificar la cantidad de sustancia de alguno de los gases, pero ese factor lo acabas de ver. También se puede calentar o enfriar, pero la influencia de la temperatura ya la has visto.

La otra posibilidad es variar el volumen del recipiente: si disminuye, aumenta la presión parcial de todos los gases, así como la presión total. Fíjate en que de esa forma también aumentan las concentraciones respectivas. Ya has visto la relación entre presión y concentración ( $P = [RT]$ ).

En el vídeo puedes ver el efecto de comprimir el gas producido en una reacción: se observa cómo disminuye la producción de gas al comprimirlo, y se recupera al dejarlo expandir.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra la respuesta del sistema en equilibrio (a)  $2 \text{SO}_3 \leftrightarrow 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$  ante una disminución de volumen de 10 L hasta 1 L. Verás que en el nuevo estado de equilibrio (b) la cantidad de sustancia de  $\text{SO}_3$  es mayor, siendo menores las de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ : el sistema ha evolucionado hacia la izquierda, ya que de esa forma por cada tres moles que reaccionan se forman solamente dos, y la presión disminuye.



Ante una disminución de volumen, que produce un aumento de presión total, los sistemas evolucionan en el sentido en que la presión disminuya un poco, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Esto sucede cuando disminuye la cantidad de sustancia de gas, por lo que el sistema evoluciona en el sentido en que la cantidad de sustancia estequiométrica es menor.

### El efecto de la presión

**Depende del valor de  $\Delta n$  del sistema en equilibrio:** si  $\Delta n = 0$ , el sistema no evoluciona ante cambios de presión, y se desplaza hacia donde  $n$  aumenta si la presión disminuye, y hacia donde  $n$  disminuye si la presión aumenta.

## 5.4 El principio de Le Chatelier

### Evolución de los sistemas hacia el equilibrio

Si <b>aumenta (disminuye)</b> la concentración de una sustancia	el sistema evoluciona en el sentido	en que se <b>consume (se produce)</b> esa sustancia
Si <b>aumenta (disminuye)</b> la presión del sistema		en que <b>disminuye (aumenta)</b> la cantidad de sustancia de gases
Si <b>aumenta (disminuye)</b> la temperatura		<b>endotérmico (exotérmico)</b>

### El principio de Le Chatelier

Los factores que influyen en la alteración de un sistema que está en equilibrio son:

- $n$ , cantidad de sustancia de reactivos o productos.
- $V$ , volumen del recipiente.
- $P$ , presión total o parcial de los gases (se modifica poniendo o quitando sustancia, y también cambiando el volumen del recipiente).
- $c$ , concentración de las sustancias (se modifica poniendo o quitando sustancia, y también cambiando el volumen del recipiente)
- $T$ , temperatura.

Si  $T$  cambia, se modifica  $K_{eq}$ , pero permanece constante  $Q$  (cociente de reacción). Si cambia cualquiera de los otros factores se modifica  $Q$  pero no  $K_{eq}$ .

Si  $Q < K_{eq} \Rightarrow$  debe  $\uparrow Q$  hasta que  $Q = K_{eq}$  con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha.

Si  $Q > K_{eq} \Rightarrow$  debe  $\downarrow Q$  hasta que  $Q = K_{eq}$  con lo que el equilibrio se desplaza a la izquierda.

Los catalizadores no modifican la situación de equilibrio alcanzada por un sistema: la composición en el equilibrio es la misma con o sin catalizador, pero el estado de equilibrio se alcanza antes.

### $\Delta n$ en el equilibrio químico entre gases

Si  $\Delta n = 0$  siendo  $\Delta n = \sum n_P - \sum n_R$  la variación estequiométrica de la cantidad de sustancia en una reacción química:

- El **volumen del sistema no influye en la composición de equilibrio**, por lo que no es necesario tener ese dato para determinar la composición de equilibrio sabiendo la inicial.
- Como  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$  las dos constantes de equilibrio tienen el mismo valor numérico y  **$K_p = K_c$** .
- La presión total producida por el sistema es la misma desde el comienzo del proceso hasta que se alcanza el equilibrio, ya que como no cambia la cantidad de sustancia total tampoco lo hace la presión ( **$P_{inicial} = P_{equilibrio}$** ).
- Si un sistema se encuentra en equilibrio y se comprime o se expande el recipiente que lo contiene, el sistema continúa en equilibrio y su composición no cambia, por lo que **la presión no influye en el estado de equilibrio**.

### Limitaciones del principio de Le Chatelier

Hay casos en los que la aplicación del principio de Le Chatelier lleva a conclusiones que no coinciden con lo que predice el cociente de reacción, que es lo que realmente sucede.

Fíjate en la reacción  $A(g) \leftrightarrow B(g) + C(g)$ . Se añade un gas  $X$  que no interviene en el equilibrio, de manera que el volumen y la temperatura son constantes. Por tanto, la presión total aumenta, pero las presiones parciales de los tres gases no cambian: hay la misma cantidad de sustancia en el mismo volumen y a la misma temperatura, con lo que el cociente de reacción no cambia y el sistema sigue en equilibrio.

Pero si se aplica el principio de Le Chatelier, como la presión total ha aumentado, el sistema evolucionará para disminuirla, hacia la izquierda, lo que no es cierto. En resumen: no hay acuerdo entre las dos predicciones.

## 6. La síntesis del amoníaco

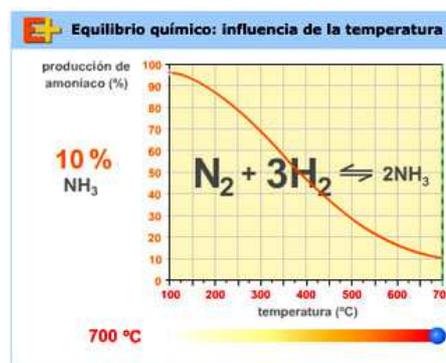
La síntesis del amoníaco es uno de los equilibrios más estudiados, y precisamente vas a aplicar lo que has aprendido hasta ahora con objeto de establecer las mejores condiciones para obtener esa sustancia.

A temperatura ambiente, el amoníaco es un gas incoloro de olor muy penetrante. Es muy soluble en agua, por lo que habitualmente se usa en disolución. Más del 80% del amoníaco que se produce industrialmente se utiliza en la fabricación de abonos (sales amónicas), y el resto tiene usos muy diversos, desde fabricación de explosivos a tintes, lacas o limpiadores amoniacales.

El  $\text{NH}_3$  se obtiene por el método denominado **proceso Haber-Bosch** (por su puesta en marcha Fritz Haber y Carl Bosch recibieron el Premio Nobel de Química en los años 1918 y 1931), que consiste en la reacción directa entre el nitrógeno y el hidrógeno gaseosos.

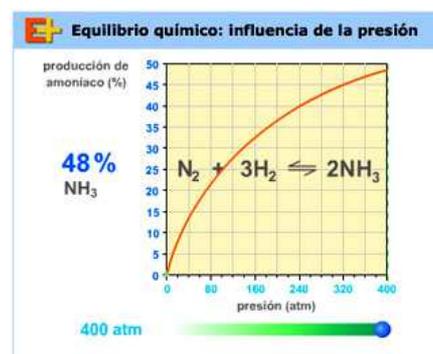


Como la síntesis de Haber-Bosch es exotérmica, conviene trabajar a temperaturas bajas para que el grado de reacción sea alto. Sin embargo, es una reacción lenta, puesto que tiene una energía de activación grande. Por esa razón, no conviene trabajar a temperaturas demasiado bajas, porque entonces la reacción es excesivamente lenta. Para conseguir que el equilibrio se alcance en un tiempo razonable, **la temperatura de trabajo es media, del orden de 450 °C**, y se utiliza un **catalizador** (Fe,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para disminuir la barrera de energía.



En cuanto a **la presión, es alta, del orden de 500-600 atmósferas**, ya que así, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco, con disminución de la cantidad de sustancia y de la presión.

El **nitrógeno y el hidrógeno se inyectan continuamente en el reactor** para favorecer la formación de amoníaco. Además, aprovechando la solubilidad del **amoníaco** en agua, **se va eliminando de la mezcla gaseosa** al disolverlo en una lluvia de agua pulverizada, con lo que el equilibrio se desplaza para producir más amoníaco. Esta forma de trabajar se denomina en **régimen continuo**.



Con estas condiciones se consigue un grado de conversión del 50% en un tiempo razonablemente corto: se ha conseguido optimizar el proceso y que la producción de amoníaco sea máxima en un tiempo determinado. Además, el nitrógeno y el hidrógeno que no se han convertido en amoníaco se reciclan, volviéndose a inyectar en el reactor.

## 7. Termodinámica del equilibrio

Hasta ahora se ha planteado la situación de equilibrio tomando como base argumentos cinéticos. En este momento vas a ver las ideas fundamentales de sus aspectos termodinámicos.

### Espontaneidad y equilibrio

Ya conoces los criterios que pueden aplicarse a un proceso cualquiera a presión y temperatura constantes, tal como una reacción química:

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ proceso espontáneo}$$

$$\Delta G^{\circ} > 0 \text{ proceso no espontáneo}$$

Una reacción es espontánea si su  $\Delta G^{\circ}$  (diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y los reactivos) es negativa, es decir, cuando la energía libre de Gibbs de los productos es menor que la de los reactivos, porque en tal caso, la formación de los productos implica una disminución de la energía libre de Gibbs total del sistema (suma de la energía libre de Gibbs de los reactivos más la de los productos).

Como en todos los procesos naturales, los sistemas evolucionan para alcanzar situaciones lo más estables posibles desde el punto de vista energético: **los sistemas químicos evolucionan hacia un mínimo de energía libre de Gibbs.**

### Alcanzando la situación de equilibrio

A partir de las tablas de datos de energía libre de Gibbs de formación estándar puedes calcular el valor de la energía libre de Gibbs de reacción para cada reacción química.

Si  $\Delta G^{\circ} < 0$  significa que para llegar al equilibrio una parte apreciable de los reactivos se ha de convertir en productos, y así disminuirá la energía libre de Gibbs total del sistema. Naturalmente, al disminuir la cantidad de reactivos, disminuye su energía libre de Gibbs total, mientras que aumenta la de los productos, de los que hay cada vez mayor cantidad. Por tanto, la diferencia de energías libre de Gibbs va disminuyendo, hasta que llega a anularse: en ese momento la situación es la de equilibrio ( $\Delta G = 0$ ). Para ello, tiene que haber pocos reactivos, que tienen mucha energía libre de Gibbs, y muchos productos, que tienen poca, con lo que el porcentaje de reacción es grande.

Por contra, un valor de  $\Delta G^{\circ} > 0$ , significa que para llegar al equilibrio muy pocos reactivos se van a convertir en productos.

También se puede hacer el mismo razonamiento si se parte solamente de productos: se formarán muy pocos reactivos si  $\Delta G^{\circ} < 0$ , o muchos si  $\Delta G^{\circ} > 0$ .

### La energía libre de Gibbs en el equilibrio

Los sistemas químicos evolucionan de forma **que se alcanza el equilibrio cuando la energía libre de Gibbs de los reactivos y productos que hay presentes es la misma**, de manera que para esa composición la energía libre de Gibbs total de la mezcla es mínima.

### Espontaneidad, grado de reacción y estado de equilibrio

Considera la reacción  $R \rightarrow P$ , para la que  $\Delta G^{\circ} < 0$  a partir de los datos de las tablas de energía libre de Gibbs de formación por mol; es decir,  $\Delta G^{\circ}_f(P) < \Delta G^{\circ}_f(R)$ , con lo que  $G^{\circ}(P) < G^{\circ}(R)$ , al igualar la entalpía libre de formación con el valor absoluto de la entalpía libre.

Supón que colocas un mol de R en el reactor y dejas que se alcance el equilibrio. En ese momento la de energía libre de Gibbs de productos y reactivos será la misma, con lo que no habrá formación neta de ninguno de ellos ( $G(P) = G(R)$ , con  $\Delta G = 0$ ), y la composición será constante.

Siendo  $\Delta G^{\circ}_f(R) = 200 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta G^{\circ}_f(P) = 50 \text{ kJ/mol}$ , entonces  $\Delta G^{\circ} = -150 \text{ kJ/mol}$ .

$\alpha$	$n_R$	$G_R \text{ (kJ)}$	$n_P$	$G_P \text{ (kJ)}$
0	1	200	0	0
0,5	0,50	100	0,50	25
0,75	0,25	50	0,75	37,5
0,8	0,20	40	0,80	40

Fíjate en que cuando las energías libres de Gibbs de R y P son iguales, y, por tanto, se ha alcanzado la situación de equilibrio, quedan sin reaccionar 0,2 moles de R sobre un mol inicial. Es decir, el grado de reacción es de 0,8 o del 80 %.

### La constante de equilibrio termodinámica

Se suelen considerar de equilibrio las reacciones para las que el valor de K está comprendido entre  $10^{-10}$  y  $10^{+10}$ , que corresponden a valores de  $\Delta G^{\circ}$  comprendidos entre  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por encima o por debajo de estos valores límites de  $\Delta G^{\circ}$ , la reacción no se produce prácticamente, o tiene lugar de forma completa, respectivamente. Esta situación puede resumirse en el cuadro siguiente:

$\Delta G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$K^{\circ}$	Extensión de la reacción
menor que -60	mayor que $10^{10}$	reacción completa
entre -60 y 0	de $10^{10}$ a 1	predominan los productos en el equilibrio
0	1	cantidades similares de reactivos y productos
entre 0 y +60	de 1 a $10^{-10}$	predominan los reactivos en el equilibrio
mayor que +60	menor que $10^{-10}$	no se produce la reacción

Este razonamiento implica que debe existir una relación cuantitativa entre la variación de energía libre de Gibbs normal de una reacción  $\Delta G^{\circ}$  y su constante de equilibrio K. No se va a hacer la deducción de esta relación, pero es útil que conozcas el resultado, que es el siguiente:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K^{\circ}$$

siendo R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Fíjate en que **cuanto mayor sea el valor de  $K^\circ$ , más negativa será  $\Delta G^\circ$  y más espontáneo será el proceso.**

Observa también que la  $K^\circ$  no puede tener unidades, ya que se calcula su logaritmo neperiano para determinar el valor de la energía libre de Gibbs de la reacción (en condiciones estándar en ambos casos).

## 8. Equilibrio, medio ambiente y salud

### La formación de NO en los motores

La formación de monóxido de nitrógeno a partir de sus elementos tiene lugar según la reacción



A temperatura ordinaria, el equilibrio está desplazado casi totalmente a la izquierda, ya que  $K_c$  vale  $10^{-15}$ . Pero al elevar la temperatura hasta los 2000 °C que se alcanzan en los motores de los automóviles, el equilibrio se desplaza a la derecha, al llegar  $K_c$  a valer 0,05. El NO formado contribuye a la formación de lluvia ácida, tras oxidarse y combinarse con el agua.

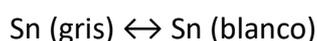
Para atajar el problema, se utilizan los convertidores catalíticos colocados en los tubos de escape. Como un catalizador es incapaz de desplazar un equilibrio en un sentido u otro, lo que hace es catalizar la transformación de NO en  $\text{N}_2$  por reacción con otro contaminante que también se forma en los motores, el CO, en una reacción en la que ambos desaparecen, transformándose en productos inertes:



### La peste del estaño

En algunos órganos de iglesias medievales europeas situados en países con temperaturas muy bajas, se observó que se formaba un polvo gris y que se destruían los tubos de estaño. Dice la leyenda que durante la campaña que Napoleón hizo en Rusia en 1812 los botones de los uniformes se descompusieron, provocando la exposición de sus soldados al intenso frío del invierno ruso.

¿Qué relación tiene la llamada **peste del estaño** con el equilibrio químico? Se explica porque el estaño tiene dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el gris, que están en equilibrio:



Por debajo de 13 °C es estable el Sn gris y por encima el blanco, es decir, el proceso anterior es endotérmico.

El Sn gris es frágil y de menor densidad, por lo que en la transformación de estaño blanco a gris hay un importante aumento del volumen, de alrededor del 25%, lo que hace que el metal se rompa.

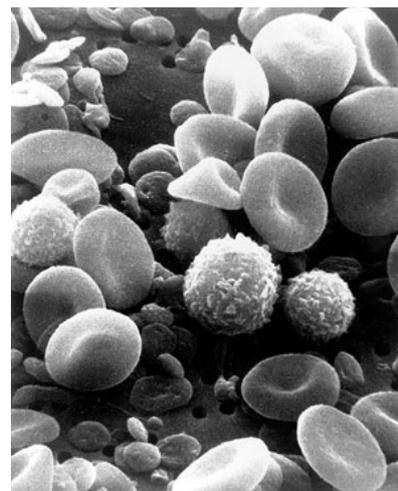
Como sucede siempre, la velocidad de transformación de una forma en otra disminuye cuando desciende la temperatura. Sin embargo, una pequeña cantidad de polvo de estaño gris sobre la superficie del estaño blanco hace que la transformación hacia el estaño gris se acelere, y eso es lo que sucedía tanto en los tubos de los órganos como en los botones.

Las latas de conserva son envases metálicos, habitualmente de hojalata, que es una fina lámina de acero recubierta por una película de estaño que la protege de la oxidación. ¿Te imaginas qué le podría suceder a una lata de atún que se queda abierta en el frigorífico?

### La función de la hemoglobina

En todo momento nuestro cuerpo está consumiendo oxígeno a razón de unos 240 mL por minuto de actividad normal (medidos en condiciones normales). Las distintas partes del organismo necesitan el oxígeno para producir energía por reacción con los hidratos de carbono.

Es la sangre la que se encarga de transportarlo de los pulmones a las células, pero no por simple disolución, ya que de este modo la cantidad sería muy pequeña porque el oxígeno es muy poco soluble en agua. Si se reemplazaran los aproximadamente 5 L de sangre de nuestro cuerpo por agua, ésta sólo podría transportar 15 mL por minuto, frente a los 1000 mL que es capaz de llevar la sangre en las mismas circunstancias, cantidades muy superiores a las del consumo habitual.



La sangre contiene glóbulos rojos, y en cada uno de ellos hay varios cientos de millones de moléculas de hemoglobina, que son las encargadas del transporte del oxígeno. La hemoglobina (Hb para abreviar) tiene una estructura proteínica compleja, que contiene algunos iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Se une con el oxígeno siguiendo una reacción reversible  $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{HbO}_2(\text{aq})$  en la que se forma oxihemoglobina ( $\text{HbO}_2$ ). En los pulmones, donde la concentración de  $\text{O}_2$  es elevada, la reacción se desplaza casi totalmente a la derecha, formándose oxihemoglobina.

La sangre prosigue su circulación, y a través de arterias y capilares llega a los tejidos. Allí, donde la concentración de  $\text{O}_2$  es pequeña, se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda. La sangre pierde alrededor de un 45% del  $\text{O}_2$  que transporta, que es recogido y almacenado por las células.

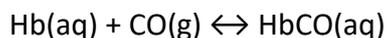
A continuación lleva hasta los pulmones el  $\text{CO}_2$  producido en los procesos de oxidación de la célula. La hemoglobina puede unirse también con iones  $\text{H}^+$ , con lo que teniendo en cuenta el equilibrio que existe en la sangre  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$  permite disolver más  $\text{CO}_2$ , facilitando su separación de los tejidos (la sangre transporta el  $\text{CO}_2$  de tres formas: un 6% disuelto en el plasma, un 70% en forma de  $\text{HCO}_3^-$  y un 24% unido a la hemoglobina).

Para que te hagas una idea, el aire inhalado contiene un 20% de  $\text{O}_2$  y un 0,04% de  $\text{CO}_2$ , y el exhalado un 16% de  $\text{O}_2$  y un 4% de  $\text{CO}_2$ .

### La muerte dulce

Desgraciadamente, además de con el oxígeno, la hemoglobina también se combina con otras moléculas pequeñas y parecidas a la de oxígeno, tales como el monóxido de carbono y el óxido nítrico, si están presentes en los pulmones.

El monóxido de carbono es tóxico porque impide el transporte de oxígeno, ya que se combina con la hemoglobina unas 200 veces más fuertemente que el oxígeno, según el equilibrio:

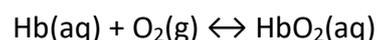


En otras palabras, si están presentes simultáneamente el oxígeno y el monóxido de carbono la hemoglobina se combina preferentemente con el monóxido de carbono, ya que la constante de equilibrio es mayor en el segundo caso que en el primero. En tal situación el aporte de oxígeno se reduce y las células de los tejidos se ven privadas de oxígeno. La muerte proviene a menos que se administre oxígeno puro para romper el equilibrio desplazando las moléculas de monóxido de carbono y cubriendo la deficiencia de oxígeno.



### El entrenamiento en altura

Seguro que has oído que un cambio repentino de altitud produce trastornos fisiológicos. La razón reside en que la sustancia que transporta el oxígeno en la sangre es la oxihemoglobina que se produce al combinarse el oxígeno con la hemoglobina, proceso que puede representarse de forma simplificada por el equilibrio:



Cuando una persona se traslada a una zona de mayor altitud, la presión parcial del oxígeno en la atmósfera disminuye (a nivel del mar la presión parcial del  $\text{O}_2$  es de 0,20 atm y en la cima de una montaña de 3 000 m es tan sólo de 0,14 atm).

Al producirse una disminución de la presión de oxígeno, también se produce un desplazamiento del equilibrio anterior hacia la formación de Hb, causando la hipoxia (deficiencia de la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos del organismo). Si se le da el tiempo suficiente, el organismo puede compensar el efecto produciendo más moléculas de hemoglobina, desplazando el equilibrio de forma gradual hacia la formación de oxihemoglobina. Este aumento se lleva a cabo lentamente y necesita varios días de adaptación.

Si a continuación se traslada a un lugar de menor altitud, el equilibrio se desplazará ahora hacia la formación de mayor cantidad de oxihemoglobina, con lo que aumentará la actividad celular y la resistencia al esfuerzo. Éste es el fundamento del entrenamiento en altura de deportistas que hacen esfuerzos muy largos, como los ciclistas por ejemplo.

